

AN 1991-039637 [06] WPINDEX Full-text
 DNC C1991-017004 [21]
 TI Reactive hot melt adhesive - comprises polycarbonate urethane* prepolymer with isocyanate gps. and thickener
 DC A25; A81; G03
 IN KASAZAKI T; MORIMURA M; SUZUKI M
 PA (NITT-N) NITTA GELATIN KK; (NITT-N) NITTA KK; (NITT-N) NITTA VENEER KOGYO KK
 CYC 1
 PIA JP 02305882 A 19901219 (199106)* JA <--
 JP 07017891 B2 19950301 (199513) JA 8

AB JP 02305882 A UPAB: 20050430
 Reactive hot melt adhesive comprises polycarbonate urethane prepolymer with isocyanate gps. in mol.
 USE/ADVANTAGE - Provides reactive hot melt adhesives with hot melt- and reactive-type and reactive-type adhesives properties e.g. instant initial bond and heat resistant strengths and water moisture resistance. Addition of thickener to hot melt adhesive also improves initial bond strength and bond strength after curing. - In an example, 100 weight pts. of polycarbonate diol with mean mol. weight of 1908 is dehydrated for 3 hrs. at 100 deg.C under 3 mmHg, to polycarbonate diol, is added to 18.2 weight pts. of 2,5-tolyene diisocyanate, mixture is reacted in N2 flow for 4 hrs. at 80 deg.C to give polycarbonate urethane prepolymer with NCO of 3.60% and viscosity at 80 deg.C of 7780 cP, 30 weight pts. of saturated polyester is dehydrated for 2 hrs. at 140 deg.C under 3 mmHg, to saturated polyester, is added 70 weight pts. of above prepolymer and mixture is mixed in N2 flow for 30 min. at 120 deg.C to give a reactive hot melt adhesive with m.pt. of 65 deg.C, a melt viscosity at 120 deg.C of 26000 cP, initial bond strengths at 20 and 80 deg.C of 5.2 and 0.62 kfg/25mm and bond strengths after curing at -10, 20 and 80 deg.C of 15.1, 21.2 and 4.9 kgf/25 mm. @ (10pp Dwg.No.0/0)

Member(0002)

ABEQ JP 95017891 B2 UPAB 20050430

Reactive hot melt adhesive comprises polycarbonate urethane prepolymer with isocyanate gps. in mol..

USE/ADVANTAGE - Provides reactive hot melt adhesives with hot melt- and reactive-type and reactive-type adhesives properties e.g. instant initial bond and heat resistant strengths and water moisture resistance. Addn. of thickener to hot melt adhesive also improves initial bond strength and bond strength after curing. - In an example, 100 pts. wt. of polycarbonate diol with mean molecular wt. of 1908 was dehydrated for 3 hr. at 100 deg.C under 3 mmHg, to polycarbonate diol, was added to 18.2 pts. wt. of 2,5-tolyene diisocyanate, mixt. was reacted in N2 flow for 4 hr. at 80 deg.C to give polycarbonate urethane prepolymer with NCO of 3.60% and viscosity at 80 deg.C of 7780 cP, 30 pts. wt. of satd. polyester was dehydrated for 2 hr. at 140 deg.C under 3 mmHg, to satd. polyester was added 70 pts. wt. of the prepolymer and mixt. was mixed in N2 flow for 30 min. at 120 deg.C to give a reactive hot melt adhesive.

⑫ 公開特許公報(A) 平2-305882

⑮ Int. Cl.⁸
C 09 J 175/04
// C 08 G 18/44

識別記号
JFB
NDW

庁内整理番号
7602-4J
7602-4J

⑯ 公開 平成2年(1990)12月19日

審査請求 有 請求項の数 4 (全10頁)

⑭ 発明の名称 反応性ホットメルト接着剤

⑰ 特 願 平1-127363

⑱ 出 願 平1(1989)5月20日

⑲ 発 明 者	森 村 正 博	奈良県奈良市左京2丁目2番6号
⑲ 発 明 者	笠 崎 敏 明	奈良県北葛城郡王寺町本町2丁目1-19-301
⑲ 発 明 者	鈴 木 孚	東京都西多摩郡日の出町平井1179
⑲ 出 願 人	新田ゼラチン株式会社	大阪府大阪市中央区本町1丁目8番12号
⑲ 出 願 人	ニ ッ タ 株 式 会 社	大阪府大阪市中央区本町1丁目8番12号
⑲ 出 願 人	新田ベニア工業株式会 社	東京都中央区銀座8丁目2番1号
⑲ 代 理 人	弁理士 松本 武彦	

明 細 書

(産業上の利用分野)

1. 発明の名称

この発明は、ホットメルト型および反応型の両
接着特性を有する接着剤に関する。

反応性ホットメルト接着剤

2. 特許請求の範囲

(従来の技術)

1 分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリカーボネート系ウレタンプレポリマーからなる反応性ホットメルト接着剤。

反応性ホットメルト接着剤は、ホットメルト型の瞬間初期接着力と反応型の耐熱性強度とを兼ね備えており、これまでに種々のものが提案されている。

2 分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリカーボネート系ウレタンプレポリマーと、飽和ポリエステル樹脂との組み合わせからなる反応性ホットメルト接着剤。

たとえば、特開昭59-197482号公報では、ポリエステル系ウレタンプレポリマーおよび粘着性付与剤からなる反応性ホットメルト接着剤が提案されている。ここでは、ポリエステル系ウレタンプレポリマーの加熱溶融-冷却固化によりホットメルト性が発揮され、粘着性付与剤により初期接着力が得られる。

3 分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリカーボネート系ウレタンプレポリマーと、粘着性付与剤との組み合わせからなる反応性ホットメルト接着剤。

また、特開昭62-181375号公報では、特定のポリエステル系ウレタンプレポリマーからなる反応性ホットメルト接着剤が提案されている。ここでは、ウレタンプレポリマーの構造を詳細に限定することにより、ウレタンプレポリマー単

4 分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリカーボネート系ウレタンプレポリマーと、飽和ポリエステル樹脂と、粘着性付与剤との組み合わせからなる反応性ホットメルト接着剤。

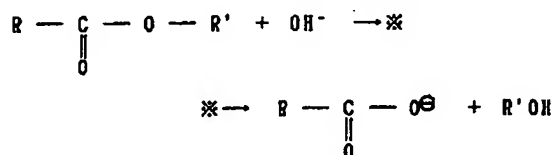
3. 発明の詳細な説明

独でもホットメルト性および初期接着力を示すようになっている。

これらの反応性ホットメルト接着剤は、いずれも、ウレタンプレポリマー分子に含まれているイソシアネート基と雰囲気中などに含まれている水分とが反応して硬化することにより耐熱性のある接着力を発揮する。

〔発明が解決しようとする課題〕

ポリエステル系ウレタンプレポリマーは、湿熱（熱水）に弱く、分子主鎖中に含まれているエステル結合が、下式のような加水分解



を起こし、徐々に主鎖の切断を起こすという問題点を有する。このため、接着後、接着剤皮膜が雰囲気中などの水分により硬化する一方で、接着剤の劣化が生じ、結果的に接着力が弱まってしまうのである。

上記第2の課題を解決するため、請求項2記載の発明にかかる反応性ホットメルト接着剤は、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリカーボネート系ウレタンプレポリマーと、飽和ポリエステル樹脂との組み合わせからなるものとされている。

上記第2の課題を解決するため、請求項3記載の発明にかかる反応性ホットメルト接着剤は、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリカーボネート系ウレタンプレポリマーと、粘着性付与剤との組み合わせからなるものとされている。

上記第2の課題を解決するため、請求項4記載の発明にかかる反応性ホットメルト接着剤は、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリカーボネート系ウレタンプレポリマーと、飽和ポリエステル樹脂と、粘着性付与剤との組み合わせからなるものとされている。

この発明で用いるポリカーボネート系ウレタンプレポリマーは、分子中に2個以上のイソシアネ

また、ポリエステル系ウレタンプレポリマーは、ポリエーテル系のものとは違って結晶性を有しており凝集力が大きい。このプレポリマーを用いた反応性ホットメルト接着剤は、ポリエーテル系ウレタンプレポリマーを用いたものより優れた初期接着力を発揮するが、用途によっては、より一層強い接着力を要求される場合がある。

そこで、この発明は、耐湿性（または耐水性）に優れている反応性ホットメルト接着剤を提供することを第1の課題とする。さらに、この発明は、初期接着力および耐熱接着力が優れていて、しかも、耐湿性（または耐水性）にも優れている反応性ホットメルト接着剤を提供することを第2の課題とする。

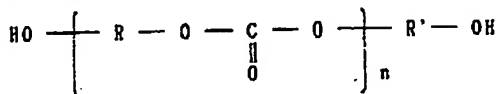
〔課題を解決するための手段〕

上記第1の課題を解決するため、請求項1記載の発明にかかる反応性ホットメルト接着剤は、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリカーボネート系ウレタンプレポリマーからなるものとされている。

ート基を有するものであれば特に限定はないが、たとえば、ポリカーボネート系ポリオールと有機イソシアネートとを付加重合することによって得られるプレポリマーである。ただし、同プレポリマーと同じ構造を持つものであれば、その製造方法は限定されない。前記プレポリマーは、たとえば、ポリカーボネート系ポリオール1当量あたり、1.2～2.5当量の有機イソシアネートからなるものである。

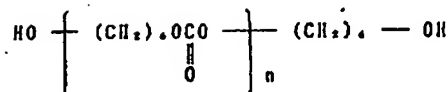
前記ポリカーボネート系ポリオールとしては、従来公知のポリオール（多価アルコール）とホスゲン、クロル炭酸エステル、ジアルキルカーボネートまたはジアルキルカーボネートとの縮合によって得られ、種々の分子量のものが知られている。このようなポリカーボネート系ポリオールとして特に好ましいものは、ポリオールとして、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、または、1, 5-ペンタンジオールを使用したものであり、その分子量が約500～1000

0の範囲のものである。たとえば、下記一般式で表されるポリカーボネートジオール



ここで、RおよびR'は、互いに同じかまたは別々の、炭素数2~10の2価の炭化水素基であり、nは正数である。

が挙げられる。ただし、接着剤皮膜をやわらかくして可撓性を持たせるという点からは、芳香族よりも脂肪族ポリカーボネート系ポリオールが好ましい。このようなポリカーボネート系ジオールのうちで最も一般的なのは、1, 6-ヘキサンジオールとエチレンカーボネートからなり、下記構造式で表されるポリヘキサメチレンカーボネートジオールである。



この発明で用いられるポリカーボネート系ウレタンプレポリマーのポリオール部分の構造は、上記のようなポリカーボネート系ポリオールをはじめ、ポリカーボネート系ポリオールとポリカプロラクトン系ポリオールのランダム共重合体、ポリカーボネート系ポリオールとポリエステル系ポリオールのランダム共重合体、あるいは、ポリカーボネート系ポリオールとポリカプロラクトン系ポリオールとポリエステル系ポリオールの混合物などが挙げられ、それぞれ、単独で使用されたり、または、複数併用されたりする。

前記ポリエステル系ポリオールとしては、たとえば、ポリカルボン酸（たとえば、アジピン酸などの脂肪族カルボン酸、フタル酸などの芳香族カルボン酸）と低分子ポリオール（たとえば、エチレングリコール）との縮合物で、分子量500~10000のものである。具体的には、ポリ（エ

チレンアジベート）（以下「PEA」と記す）、ポリ（ジエチレンアジベート）（以下「PDA」と記す）、ポリ（プロピレンアジベート）（以下「PPA」と記す）、ポリ（テトラメチレンアジベート）（以下「PBA」と記す）、ポリ（ヘキサメチレンアジベート）（以下「PHA」と記す）、ポリ（ネオペンチレンアジベート）（以下「PNA」と記す）、PEAとPDAのランダム共重合体、PEAとPPAのランダム共重合体、PEAとPBAのランダム共重合体、PHAとPNAのランダム共重合体、または、ε-カプロラクトンを開環重合して得たカプロラクトンポリオールなど（これらは、いずれも、分子量500~10000であることが好ましい）が挙げられ、それぞれ、単独で使用されたり、または、複数併用されたりする。

前記有機イソシアネートとしては、たとえば、トリレンジイソシアネート（TDI）、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（

ポリメリックMDI）、1, 4-フェニレンジイソシアネート（PPDI）、テトラメチルキシレンジイソシアネート（TMXDI）、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（HMDI）、シクロヘキサンジイソシアネート（CHDI）、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート（HMDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、これらの変性品などのイソシアネート化合物が挙げられ、それぞれ、単独で使用されたり、または、複数併用されたりする。

前記ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーは、分子中に活性な2個以上のイソシアネート基を有するため、雰囲気中の水分が同イソシアネート基と分子鎖延長反応を起こすことによって、高分子量化し、接着剤凝集力を強くする。また、基材が接着剤と接する表面に活性水素原子を有していると、イソシアネート基が同活性水素原子と反応して界面接着強度をいっそう強くする。

この発明で用いられる飽和ポリエステル樹脂としては、特に限定はないが、たとえば、ホットメ

ルト接着剤に通常使用されている飽和ポリエステル樹脂などが挙げられる。

この発明で用いられる粘着性付与剤としては、たとえば、下記(a)~(c)が挙げられ、それぞれ、単独でまたは2つ以上合わせて用いられる。

(a) アビエチン酸型ロジン酸の活性水素をエステル化等により消去あるいは二重結合を一部もしくは全部消去させて得られたアビエチン酸型ロジン誘導体。

(b) テルペン樹脂あるいはその誘導体（たとえば、テルペン-スチレン共重合樹脂、テルペン-フェノール共重合樹脂）。

(c) 脂肪族系炭化水素樹脂、芳香族系炭化水素樹脂またはそれらの共重合樹脂。前記脂肪族系炭化水素樹脂を形成する単量体としては、1, 3-ブタジエン、シス-1, 3-ペンタジエン、トランス-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-2-ブテン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエンなどがある。前記芳香族系炭化水素樹脂を形成する単量体

としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、メトキシスチレン、tert-ブチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン系単量体、インデン、メチルインデンなどを含むインデン系単量体などがある。

前記ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーを、飽和ポリエステル樹脂および粘着性付与剤のうちの少なくとも一方と組み合わせて使用する場合、それらの配合割合は、特に限定されないが、たとえば、ウレタンプレポリマー30~90重量%（以下、「重量%」を単に「%」と記す）、飽和ポリエステル樹脂0~70%、粘着性付与剤0~50%とされる。ウレタンプレポリマーの割合が30%未満だと、目的とする耐熱性が得られなかったり、また、空気中の水分との反応が進まなかったりするおそれがあり、90%を越えると、初期において凝集力不足のおそれがある。飽和ポリエステル樹脂の割合が70%を越えると、粘度が上昇し、塗工などに支障をきたすおそれがある。粘着性付与剤の割合が50%を越えると、耐熱

性に支障をきたすおそれがある。

この発明にかかる反応性ホットメルト接着剤は、前記ウレタンプレポリマー、前記飽和ポリエステル樹脂、前記粘着性付与剤以外にも、この発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて1つ以上の他の成分が配合されるようであってもよい。このような配合成分としては、たとえば、オイル、着色剤、安定剤、反応促進剤（反応を促進させる触媒など）、反応抑制剤などが挙げられる。これらの配合成分も、通常のホットメルト接着剤やイソシアネート系反応性接着剤などに用いられるもののうち、前記ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーと相溶性の良いものを用いるのが好ましい。

この発明の接着剤は、飽和ポリエステル樹脂を含んでいる場合であっても、たとえば、120~140℃という低い温度でホットメルト接着剤として塗布でき、低温作業性に優れたものとなることができる。これは、前記飽和ポリエステル樹脂が粘度上昇の要因であるが、ポリカーボネート系

ウレタンプレポリマーと組み合わせて使用されていて、全体の粘度上昇を小さくおさえることができるからである。

この発明の接着剤は、たとえば120~140℃の温度で塗布された後、冷却されることにより、約80℃以下の温度になると急激に高粘度になり、かつ、結晶化によって強い凝集力を示す。このため、塗布直後に基材同士を貼り合わせることができ、かつ、従来のホットメルト接着剤と同等以上の初期接着力が得られる。

この発明にかかる反応性ホットメルト接着剤は、たとえば、つぎのようにして使用されるが、下記の使用法に限るものではない。

前記ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーからなる場合には、同ウレタンプレポリマーを加熱溶融する。同ウレタンプレポリマーと他の配合成分とを併用する場合には、これらを有機溶剤などの溶媒を用いずに溶融混合する。この場合、全部を溶融させたり、いずれか1以上の成分を溶融させて残りの成分をその溶融物に溶解させたりす

ることができる。必要に応じて、オイルやその他の配合成分をも加えて混合する。配合成分全部をすでに混合した固体の形で供給された場合には、その固形物を溶融させる。塗布に用いる装置としては、通常のホットメルト接着剤用のアプリケーション、たとえば、加熱可能な溶解槽を有するロールコーター（グラビアロール、リバースロールなど）、カーテンコーター、ノズル、スプレーなどである。前記溶解槽は、溶融物に含まれている前記ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーが雰囲気中の水分と反応しにくくなるようにするため、雰囲気を窒素ガスなどの不活性ガスでシールしておくことが好ましい。

前記のような塗布装置により、貼り合わせようとする基材の一方または両方に、この発明の接着剤を塗布し、冷却固化する前に接着剤を介して基材を貼り合わせる。この接着剤は、溶媒を使用していないので、乾燥工程が不要である。貼り合わせるときには、加圧するのがよい。そして、接着剤が冷却固化したら、充分な初期接着力を発揮す

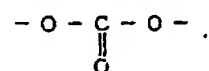
るので、圧力を解除することができる。生成した接着剤皮膜は、これに含まれているポリカーボネート系ウレタンプレポリマーのイソシアネート基が大気などの雰囲気中に含まれている水分により分子鎖延長反応を起こして硬化していき、従来の反応性ホットメルト接着剤と同等以上の耐熱接着力が得られる。また、基材表面に活性水素原子がある場合には、同活性水素原子と反応して界面接着強度をいっそう強くする。

〔作用〕

ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーは、加熱により、通常のホットメルト接着剤と同程度の温度で溶融し、通常のホットメルト接着剤と同程度の粘度を呈する。そして、冷却により、通常のホットメルト接着剤と同様に急激に粘度が高まって凝集力を発揮するため、初期接着力が得られる。同ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーは、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するので、雰囲気中の水分などと反応して硬化していき、耐熱接着力が得られる。すなわち、ポリカ

ーボネート系ウレタンプレポリマーだけで、または、これを主成分として、反応性ホットメルト接着剤とすることができるのである。

しかも、ポリカーボネートは、炭酸エステル結合の分子構造上から、加水分解による



ボンドの切断抵抗が大きく、耐湿熱性のエラストマーが得られる。このため、ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーからなる反応性ホットメルト接着剤、または、ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーを含む反応性ホットメルト接着剤は、耐湿性（または耐水性）の高いものとなる。

飽和ポリエステル樹脂は結晶性に富んでいるため、同飽和ポリエステル樹脂を前記ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーと組み合わせてなる反応性ホットメルト接着剤は、前記飽和ポリエステル樹脂の凝集力で初期接着力が高くなり、固化後の接着力も高くなる。

また、前記ポリカーボネート系ウレタンプレボ

リマーと粘着性付与剤とを組み合わせる使用することにより、初期接着力および固化後の接着力を高くすることができる。

ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーおよび飽和ポリエステル樹脂に加えて、粘着性付与剤も組み合わせることにより、初期接着力および接着力がさらに高くなる。

〔実施例〕

以下に、この発明の具体的な実施例および比較例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。

—実施例1—

第1表に示す配合および条件でポリカーボネート系ウレタンプレポリマーAを得た。すなわち、平均分子量1892のポリカーボネートジオール（大日本インキ化学工業調製HYDOL OD-X-2398）100重量部を反応釜に入れ、3 mmHgの減圧下で100℃に加熱し、2時間脱水を行った。ついで、2, 4-TDI（日本ポリウレタン工業調製コロネートT-100）を16.6重

量部投入し、窒素気流下で80℃で4時間反応させて、NCO% = 3.06%、粘度11800cP(80℃)のポリカーボネート系ウレタンプレポリマーAを得た。

—実施例2—

第1表に示す配合および条件でポリカーボネート系ウレタンプレポリマーBを得た。すなわち、平均分子量2007のポリカーボネートジオール(大日本インキ化学工業製HYDOL OD-X-2398)100重量部を反応釜に入れ、3mmHgの減圧下で100℃に加熱し、2時間脱水を行った。ついで、PPDI(アクゾ・ケミ社製ELATE PPDI)を15.9重量部投入し、窒素気流下で85℃で2時間反応させて、NCO% = 3.65%、粘度13050cP(80℃)のポリカーボネート系ウレタンプレポリマーBを得た。

—実施例3—

第1表に示す配合および条件でポリカーボネート系ウレタンプレポリマーCを得た。すなわち、平均分子量1908のポリカーボネートジオール

度17660cP(80℃)のポリカーボネート系ウレタンプレポリマーDを得た。

—実施例5—

第1表に示す配合および条件でポリカーボネート系ウレタンプレポリマーEを得た。すなわち、平均分子量1908のポリカーボネートジオール(大日本インキ化学工業製HYDOL OD-X-2398)100重量部を反応釜に入れ、3mmHgの減圧下で100℃に加熱し、2時間脱水を行った。ついで、2,4-TDI(日本ポリウレタン工業製コロネートT-100)を18.2重量部投入し、窒素気流下で80℃で4時間反応させて、NCO% = 3.60%、粘度7780cP(80℃)のポリカーボネート系ウレタンプレポリマーEを得た。

飽和ポリエステル(日本合成化学工業製ポリエステルSP-165)30重量部を反応容器に入れ、3mmHgの減圧下で140℃に加熱し、2時間脱水を行った後、上記のようにして得られたポリカーボネート系ウレタンプレポリマーEを70

(大日本インキ化学工業製HYDOL OD-X-2398)100重量部を反応釜に入れ、3mmHgの減圧下で100℃に加熱し、2時間脱水を行った。ついで、MDI(日本ポリウレタン工業製ミリオネートMT)を26.2重量部投入し、窒素気流下で100℃で1時間反応させて、NCO% = 3.21%、粘度42700cP(80℃)のポリカーボネート系ウレタンプレポリマーCを得た。

—実施例4—

第1表に示す配合および条件でポリカーボネート系ウレタンプレポリマーDを得た。すなわち、ポリカーボネートジオールとポリカプロラクトンジオールとの共重合体(日本ポリウレタン工業製ニッポラン982R:平均分子量1993)100重量部を反応釜に入れ、3mmHgの減圧下で100℃に加熱し、2時間脱水を行った。ついで、MDI(日本ポリウレタン工業製ミリオネートMT)を25.1重量部投入し、窒素気流下で90℃で1時間反応させて、NCO% = 3.10%、粘

度重量部投入し、窒素気流下で120℃で30分間混合して反応性ホットメルト接着剤を得た。

第1表には、ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーの製造のための配合、NCO/OHの当量比、反応条件、得られたプレポリマーのNCO%および80℃での粘度も併せて示した。

第 1 表

ポリカーボネート系ウレタンプレポリマー						
No.	イソシアネート (重量部)	ポリオール (脱水前の重量部)	NCO/OH	反応条件	NCO%	粘度 (cP) (80℃)
A	2, 4-TDI (16.6)	ポリカーボネートジオール (100) Mn=1892	1.81	80℃× 4時間	3.06	11.800
B	PPDI (15.9)	ポリカーボネートジオール (100) Mn=2007	2.00	85℃× 2時間	3.65	13.050
C	MDI (26.2)	ポリカーボネートジオール (100) Mn=1908	2.00	100℃× 1時間	3.21	42.700
D	MDI (25.1)	ポリカーボネートジオールとポリカプロラクトンジオールとの共重合体 (100) Mn=1993	2.00	90℃× 1時間	3.10	17.660
E	2, 4-TDI (18.2)	ポリカーボネートジオール (100) Mn=1908	2.00	80℃× 4時間	3.60	7.780

—実施例 6—

実施例 5 において、ポリカーボネート系ウレタンプレポリマー E を 5.0 重量部使用したこと、飽和ポリエステルを 5.0 重量部使用したこと、および、飽和ポリエステルの脱水のための温度を 140℃としたこと以外は、実施例 5 と同様にして反応性ホットメルト接着剤を得た。

—実施例 7—

実施例 5 において、飽和ポリエステルを使用せずに、粘着性付与剤としてクマロン樹脂（日鉄化学工業株式会社製 G-90）を用い、これを 3.0 重量部加えたこと以外は、実施例 5 と同様にして反応性ホットメルト接着剤を得た。

—実施例 8—

実施例 6 において、ポリカーボネート系ウレタンプレポリマー E および飽和ポリエステルに加えてさらに、粘着性付与剤としてクマロン樹脂（日鉄化学工業株式会社製 G-90）を用い、これを 1.0 重量部加えたこと以外は、実施例 6 と同様にして反応性ホットメルト接着剤を得た。

—比較例 1—

上記実施例 5 で用いた飽和ポリエステルを実施例 5 と同様にして脱水することにより、ポリエステル樹脂単品からなるホットメルト接着剤を得た。

—比較例 2—

市販のホットメルト接着剤（新田ゼラチン株式会社製ニクタイト H U-260：主成分 EVA）をそのまま比較例 2 とした。

—比較例 3—

市販の反応性ホットメルト接着剤（新田ゼラチン株式会社製ニクタイト H R-1：主成分ポリエーテル系ウレタンプレポリマー）をそのまま比較例 3 とした。

—比較例 4—

ポリヘキサメチレンアジベートとポリネオペンチレンアジベートとの共重合体ジオール（日本ポリウレタン工業株式会社製ニッポラン N-4070：平均分子量 2004）1.00 重量部を反応釜に入れ、3 mmHg の減圧下で 100℃に加熱し、2 時間脱

水を行った。ついで、2, 4-TDI (日本ポリウレタン工業製コロネートT-100) を12.8重量部投入し、窒素気流下で95℃で4時間反応させて、NCO% = 1.87%、粘度10000 cP (80℃) のポリエステル系ウレタンプレポリマーFを得た。

飽和ポリエステル (日本合成化学工業製ポリエステルSP-165) 50重量部を反応容器に入れ、3mmHgの減圧下で140℃に加熱し、2時間脱水を行った後、上記のようにして得られたポリエステル系ウレタンプレポリマーFを50重量部投入し、窒素気流下で120℃で30分間混合して反応性ホットメルト接着剤を得た。

上記実施例および比較例の各ホットメルト接着剤について、それぞれ、熔融粘度、軟化点 (S. P.)、融点 (T_m)、初期接着性、および、硬化後の接着性を調べた。これらの結果を第2表に示した。なお、第2表には、ホットメルト接着剤の配合も示した。

熔融粘度は、ブルックフィールド (Brookfield

) 社製回転粘度計により調べた。

軟化点は、環球法 (B & R法とも言う。日本接着剤工業会規格 (J A I) 7-1980) により調べた。

融点は、日本理学電機株式会社製の示差走査熱量計 (D S C) を用い、昇温速度5℃/分で昇温したときの吸熱の終了点で示した。

初期接着性および硬化後接着性は、つぎのようにして調べた。各接着剤を1.0mm厚のフィルムに成形し、これを100mm×100mmの綿布と綿布の間に挟み、80℃または120℃で30秒間圧着して綿布同士を接着した。これを25mm幅に裁断して、試験片とした。試験片を、マイナス10℃、室温 (23℃)、80℃の各雰囲気中に1時間放置した後、島津製作所製オートグラフS2000を用いて剥離速度300mm/分で剥離強度を測定し、その剥離強度を前記各温度での初期接着性とした。他方、前記試験片を23℃、60%RHで1週間放置してから、前記のようにして剥離強度を測定し、その剥離強度を前記各温度での、

硬化後接着性とした。

第 2 表

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
配合(重量部)	ウレタンプレポリマー ※1	100 A	100 B	100 C	100 D	70 E	50 E	70 E	50 E	市販のホ ットメルト 接着剤「 ニックイ スターS P-165」 ※2	市販のホ ットメルト 接着剤「 ニックイ トH U -260」 ※2	市販の反 応性ホッ トメルト 接着剤「 ニックイ トHR- 1」	50 F	
	飽和ポリエステル樹脂	—	—	—	—	30	50	—	50				50	
	粘着性付与剤	—	—	—	—	—	—	30	10				—	
物 性	熔融粘度 (cP) (150℃)	11,800 (80℃)	13,050 (80℃)	42,700 (80℃)	17,660 (80℃)	26,000 (120℃)	35,000 (120℃)	1,500 (120℃)	32,000 (120℃)	14,000 (180℃)	2,400 (180℃)	1,900 (120℃)	32,000 (120℃)	
	軟化点 (℃)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	73	46	—	
	融 点 (℃)	55	55	59	32	65	78	54	79	109	57	—	69	
	初期接着性 (kgf/25mm) ※3	-10℃	—	—	—	—	—	14.0 S	0.5未満	13.2 S	3.0	0.5未満	—	13.7 S
		室 温	1.7	1.8	1.8	1.5	5.2	6.0	3.2	7.8	6.5	7.2	2.0	5.7
		80℃	—	—	—	—	0.62	0.88	0.5未満	0.87	0.92	0.5未満	0.5未満	0.88
	硬化後接着性 (kgf/25mm) ※3	-10℃	13.9 S	13.4 S	14.2 S	12.6 S	15.1 S	14.0 S	13.8 S	12.3 S	—	—	6.4	15.0 S
		室 温	19.6	20.2	21.0	18.2	21.2	21.7	19.9	20.0	—	—	13.0	21.5
		80℃	4.9	5.1	4.9	4.1	4.9	4.0	4.2	4.7	—	—	1.2	4.1

※1 A～Eは、第1表に示したポリカーボネート系ウレタンプレポリマーであり、Fはポリエステル系ウレタンプレポリマーである。

※2 反応性を持たないホットメルト接着剤である。

※3 Sを付した数値は、その試験強度で粘着破壊が生じたことを示す。

第2表からわかるように、各実施例の接着剤は、硬化性を有しており、硬化性を有する比較例3のもの比べると、80～120℃程度の低温で粘度が低いため、塗布作業がしやすく、初期接着性および硬化後接着性がいずれも優れていた。

実施例6および比較例4の各反応性ホットメルト接着剤について、上記1週間放置後（硬化後）の試験片を70℃、90%RHの環境下に1か月間放置し、オートグラフで剥離強度（室温下）を測定することにより耐水性を調べた。その結果を第3表に示した。

第 3 表

耐水性（剥離強度 [kgf/25mm]）		
	実施例6	比較例4
放置前	17.8	16.5
70℃×90%RH×1か月	10.1	1.3

第3表からわかるように、実施例6の接着剤は、比較例4のもの比べると、耐水性が極めて良好であった。

（発明の効果）

請求項1の発明にかかる反応性ホットメルト接着剤は、以上に述べたように、ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーからなっているので、耐湿性に優れた反応性ホットメルト接着剤となっている。

請求項2の発明にかかる反応性ホットメルト接着剤は、以上に述べたように、ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーと飽和ポリエステル樹脂との組み合わせからなっているので、耐湿性に優れていて、しかも、従来の反応性ホットメルト接着剤よりも、初期接着性および硬化後接着性に優れている。

請求項3の発明にかかる反応性ホットメルト接着剤は、以上に述べたように、ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーと粘着性付与剤との組み合わせからなっているので、耐湿性に優れていて、しかも、従来の反応性ホットメルト接着剤よりも、初期接着性および硬化後接着性に優れている。

請求項4の発明にかかる反応性ホットメルト接着剤は、以上に述べたように、ポリカーボネート系ウレタンプレポリマーと飽和ポリエステル樹脂と粘着性付与剤との組み合わせからなっているので、請求項2または3記載の接着剤よりも、初期接着性および硬化後接着性に優れている。

代理人 弁理士 松 本 武 彦